

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-277060

(43)Date of publication of application : 02.10.2003

(51)Int.Cl.

C01G 25/00

B01D 53/94

B01J 23/56

B01J 23/63

(21)Application number : 2002-081583

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 22.03.2002

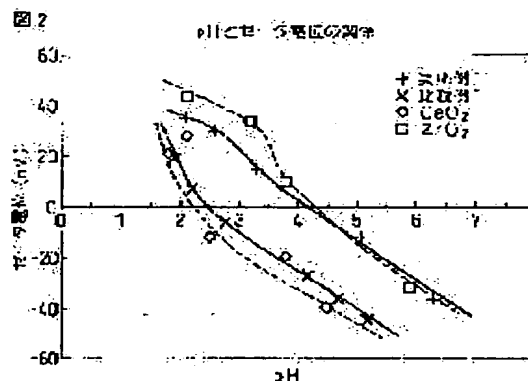
(72)Inventor : KUNO HISASHI

## (54) CERIUM-ZIRCONIUM COMPOUND METALLIC OXIDE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a cerium-zirconium compound oxide having improved durability at high temperature and stable OSC (oxygen storage capacity) performance.

**SOLUTION:** The cerium-zirconium compound metallic oxide has at least 85% of the total mole number of Ce and Zr with respect to the whole metal mole number in the compound metallic oxide, 1/9 to 9/1 molar ratio of Ce/Zr and over 3.5 isoelectric point of the compound metallic oxide. Preferably the compound metallic oxide has 3/7 to 7/3 molar ratio of Ce/Zr and 3.8 to 5.0 isoelectric point and contains rare earth metals (excluding Ce) by <15 mol% with respect to the total metal mole number in the material. The cerium-zirconium compound metallic oxide contains CeO<sub>2</sub> as nuclei and ZrO<sub>2</sub> present around the nuclei.



\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]Are a cerium zirconium composite metal oxide and on the basis of the total number of metal mols in said composite metal oxide, A cerium zirconium composite metal oxide which the number of sum total mols of Ce and Zr is at least 85%, and mole ratios of Ce/Zr are 1 / 9 - 9/1, and is characterized by an isoelectric point of said composite metal oxide exceeding 3.5.

[Claim 2]The cerium zirconium composite metal oxide according to claim 1 in which mole ratios of said Ce/Zr are 3 / 7 - 7/3, and said isoelectric points are 3.8-5.0.

[Claim 3]The cerium zirconium composite metal oxide according to claim 1 or 2 which contains a rare earth metal (except for Ce) less than [ 15 mol % ] on the basis of the total number of metal mols in said composite metal material.

[Claim 4]Are a cerium zirconium composite metal oxide and on the basis of the total number of metal mols in said composite metal oxide, A cerium zirconium composite metal oxide, wherein the number of sum total mols of Ce and Zr is at least 85%, it uses CeO<sub>2</sub> as a core and ZrO<sub>2</sub> exists in the surroundings of the core.

[Claim 5]The cerium zirconium composite metal oxide according to claim 4 in which a core of said CeO<sub>2</sub> has a diameter which is 5-20 nm.

[Claim 6]A catalyst for exhaust gas purification, wherein the precious metals are supported by cerium zirconium composite metal oxide given in any 1 paragraph of claims 1-5.

[Claim 7]ceria -- sol and a zirconium compound solution, or zirconia -- a synthesizing method of the cerium zirconium composite metal oxide according to claim 1 or 4 characterized by drying and calcinating after mixing sol and preparing suspension.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]About a cerium zirconium composite metal oxide, this invention is divided and relates to a cerium zirconium composite metal oxide suitable for being used for the catalyst for exhaust gas purification of an internal-combustion engine as a co-catalyst.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ), carbon monoxide (CO), hydrocarbon (HC), etc. are contained in the exhaust gas discharged from internal-combustion engines, such as car motor, While these toxic substances oxidize CO and HC, the three way component catalyst etc. which return  $\text{NO}_x$  to  $\text{O}_2$  can purify them. Generally this three way component catalyst supports the catalyst component of the precious metals, such as platinum (Pt), palladium (Pd), and rhodium (Rh), to the carrier of oxides, such as gamma-alumina, and is constituted.

[0003]In order for oxidation of CO and HC and reduction of  $\text{NO}_x$  to advance efficiently in such a three way component catalyst, it is required to control the air-fuel ratio of an internal-combustion engine appropriately, and to be in the narrow range with specific exhaust gas composition. However, it may happen to change exhaust gas composition to some extent, and to separate from the specific narrow range by the time lag of a control system, etc., actually.

[0004]Here, the cerium zirconium multiple oxide can produce valence change of trivalent and tetravalence. [ atom / which is contained / Ce ] And by the oxidizing atmosphere included comparatively mostly,  $\text{O}_2$ . Ce atom can produce valence change from trivalent in tetravalence, oxygen can be absorbed, and the oxygen occlusion ability (OSC) that Ce atom produces valence change from tetravalence in trivalent, and emits oxygen can be demonstrated in the reducing atmosphere containing comparatively many COs and HC. Therefore, if a cerium zirconium multiple oxide is included in the catalyst for exhaust gas purification, change of exhaust gas composition [ / near the catalyst component ] is eased,

and the above-mentioned exhaust gas purification can be advanced more efficiently.

[0005]In addition, since remarkable generation of heat arises in connection with the oxygen uptake of a cerium zirconium multiple oxide, this generation of heat can be used for warming up of the catalyst at the time of engine start, and the start period of catalytic activity can be brought forward. For this reason, the cerium zirconium multiple oxide is used as a co-catalyst of the catalyst for exhaust gas purification. There are JP,10-194742,A, JP,6-279027,A, etc. as advanced technology of this cerium zirconium multiple oxide.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, generally, when such a cerium zirconium multiple oxide is put to not less than about 1000 \*\* elevated temperature for a long period of time, it causes the fall of OSC ability and has the problem that endurance is not enough. Therefore, the endurance under an elevated temperature is improved and an object of this invention is to provide the cerium zirconium multiple oxide which has the stable OSC ability.

[0007]

[Means for Solving the Problem]The above-mentioned purpose is a cerium zirconium composite metal oxide, and on the basis of the total number of metal mols in said composite metal material, It is attained by cerium zirconium composite metal oxide which the number of sum total mols of Ce and Zr is at least 85%, and mole ratios of Ce/Zr are 1 / 9 - 9/1, and is characterized by an isoelectric point of said composite metal oxide exceeding 3.5.

[0008]That is, this invention is a cerium zirconium composite metal oxide which has a specific presentation, and is a cerium zirconium composite metal oxide having an isoelectric point which divides and exceeds 3.5.

[0009]This "isoelectric point" is weighted solidity measured based on electrophoresis of particles in a slurry, in a method of specifying by this invention, an isoelectric point of  $\text{CeO}_2$  is 2.4 and an isoelectric point of  $\text{ZrO}_2$  is 4.0. That is, while a cerium zirconium composite metal oxide of this invention includes both sides of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ , it has an isoelectric point near  $\text{ZrO}_2$ .

[0010]As this isoelectric point, a cerium zirconium composite metal oxide of this invention has a value whose presentation of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  is notably higher than a cerium zirconium composite metal oxide of equivalent conventional technology. Durable performance of a catalyst for exhaust gas purification which supports Pt to this cerium zirconium composite metal oxide is improved more notably than that of conventional technology.

[0011]From these things, a cerium zirconium composite metal oxide of this invention, In the outside, particles which constitute it mainly present [  $\text{ZrO}_2$  and the inside ] a state like drawing 1 which mainly consists of  $\text{CeO}_2$ , and it is thought that especially such a state is

stabilized when a little elements chosen as  $ZrO_2$  from a rare earth metal live together.

Namely, this invention is a cerium zirconium composite metal oxide in another aspect of affairs, It is a cerium zirconium composite metal oxide, wherein the number of sum total mols of Ce and Zr is at least 85%, it uses  $CeO_2$  as a core and  $ZrO_2$  exists in the surroundings of the core on the basis of the total number of metal mols in said composite metal oxide.

[0012]When  $ZrO_2$  and  $CeO_2$  present such an existence gestalt, Heat-resistant high  $ZrO_2$  holds a gestalt of particles of a cerium zirconium composite metal oxide, and it by it. Inside  $CeO_2$  and/or  $CeO_2$ - $ZrO_2$  of a border area of the inside and the outside are presumed to stabilize temporally and to be able to demonstrate OSC ability. Drawing 1 is an explanatory view strictly like a model, and does not limit this invention.

[0013]

[Embodiment of the Invention]This invention is a cerium zirconium composite metal oxide, and on the basis of the total number of metal mols in said composite metal oxide, It is characterized by the isoelectric point of said composite metal oxide exceeding 3.5, and more preferably, the number of sum total mols of Ce and Zr is at least 85%, and the mole ratios of Ce/Zr are 1 / 9 - 9/1, and said isoelectric points are [ the mole ratios of said Ce/Zr are 3 / 7 - 7/3, and ] 3.8-5.0. In this invention, an "isoelectric point" is defined as the value measured by JIS R1638 with the stopwatch method which is one of the electrophoresis microscopic methods of a statement.

[0014]A "cerium zirconium composite metal oxide" is an oxide which can contain Ce and Zr at least and can contain another "metal." Can choose this another "metal" from s-block metal, d-block metal, p-block metal, and f-block metal broadly, and specifically, Sodium (Na), potassium (K), magnesium (Mg), calcium (Ca), Barium (Ba), strontium (Sr), a lanthan (La), yttrium (Y), Cerium (Ce), PURASEOJIUMU (Pr), neodymium (Nd), samarium (Sm), A europium (Eu), gadolinium (Gd), titanium (Ti), tin (Sn), A zirconium (Zr), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), They can be nickel (nickel), chromium (Cr), niobium (Nb), copper (Cu), and vanadium (V), molybdenum (Mo), tungsten (W), zinc (Zn), aluminum (aluminum), silicon (Si), tantalum (Ta), etc.

[0015]Preferably, the another above-mentioned "metal" is at least one sort of rare earth metals, such as La, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd, and is contained in the quantity below 15 mol % on the basis of the total number of metal mols in a cerium zirconium composite metal oxide. When "metal" is these rare earth metals, it is thought that especially nuclear surrounding  $ZrO_2$  is stabilized.

[0016]This cerium zirconium composite metal oxide, desirable -- as the source of cerium -- ceria -- being manufactured using sol -- ceria -- sol. and a zirconium compound solution or zirconia -- after mixing the metal compound solution or sol of sol and desirable another "metal" at a predetermined rate and preparing suspension, it can obtain by drying and

calcinating.

[0017]here -- "ceria -- sol -- " -- "zirconia -- sol -- " -- etc. -- with "sol." Are colloid of the oxide of a fluid especially distributed in water, or a hydrate, mean the substance which calcinates and generates metallic oxides, such as Seria and zirconia, and specifically, The substance produced by hydrolyzing alkoxides, such as cerium or a zirconium, acetylacetonate, acetate, a nitrate, etc. in a solution is illustrated. Solution, such as oxyzirconium nitrate  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  and  $2\text{H}_2\text{O}$ , and zirconium chloride  $\text{ZrCl}_4$ , is illustrated by the "zirconium compound solution."

[0018]The conditions heated in 600-900 \*\* atmospheric air for several hours, for example are suitable for calcination. Thus, after presenting a grinding process with the obtained cerium zirconium composite metal oxide as occasion demands, the precious metals, such as platinum, palladium, and rhodium, can be supported and the catalyst for exhaust gas purification can be prepared. This catalyst for exhaust gas purification can demonstrate the stable high exhaust gas cleaning capacity, without OSC ability deteriorating intentionally, even if put to the temperature of about 1000 \*\*. Hereafter, an example explains this invention more concretely.

[0019]

[Example]the ceria of a 1193.33 g example -- sol (as  $\text{CeO}_2$  -- 15 mass %.) The solution in which 100 g of ion exchange water was made to dissolve a 41.16-g oxyzirconium nitrate and 6.48 g of nitric acid yttrium was added and stirred to the Taki Chemical make and knee DORARU U-15, and uniform suspension was created.

After presenting heating of 120 \*\*x 24 hours with this suspension and evaporating water, calcination of 700 \*\*x 5 hours was presented, and the cerium zirconium composite metal oxide of following this invention of presentation (mass ratio): $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3=58/38/4$  was obtained.

[0020]Subsequently, 300 g of ion exchange water was made to distribute 50 g of this multiple oxide, the slurry was created, 11.36g of solution (Pt concentration 4.4 mass %) of the dinitrodiammine platinum complex was added to this slurry, and it stirred for 2 hours. Subsequently, after presenting heating of 120 \*\*x 24 hours with this slurry and evaporating water, calcination of 500 \*\*x 2 hours was presented, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention which supported Pt of 1 mass % to the cerium zirconium content multiple oxide of this invention was acquired.

[0021]the ceria of the above of a 2193.33 g example -- with the solution which made 50 g of ion exchange water dissolve 6.48 g of nitric acid yttrium in sol. zirconia -- 95g added, sol (20 mass %, the product made from the first rare element chemical industry, zirconia HA as  $\text{ZrO}_2$ ) was stirred, and uniform suspension was created.

[0022]Subsequently, like Example 1, after evaporating water from this suspension, calcination of 700 \*\*x 5 hours was presented, and the cerium zirconium composite metal

oxide of following this invention of presentation (mass ratio): $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3=58/38/4$  was obtained. Subsequently, like Example 1, Pt of 1 mass % was supported to this multiple oxide using the dinitrodiammine platinum complex, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention was acquired.

[0023]the ceria of the above of a 3193.33 g example -- with the solution which made 50 g of ion exchange water dissolve 6.48 g of nitric acid yttrium in sol. zirconia -- 154.5g added, sol (12.5 mass %, the first rare element chemical industry, zirconia AC7 as  $\text{ZrO}_2$ ) was stirred, and uniform suspension was created.

[0024]Subsequently, like Example 1, after evaporating water from this suspension, calcination of 700 °C x 5 hours was presented, and the cerium zirconium composite metal oxide of following this invention of presentation (mass ratio): $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3=58/38/4$  was obtained. Subsequently, like Example 1, Pt of 1 mass % was supported to this multiple oxide using the dinitrodiammine platinum complex, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention was acquired.

[0025]the ceria of the above of a 4193.33 g example -- to sol, the oxyzirconium nitrate of 34.66 g, the 3.99-g lanthanum nitrate, and the solution in which 8.94-g nitric acid PURASEOJIUMU was dissolved were added and stirred to 300 g of ion exchange water, and uniform suspension was created.

[0026]Subsequently, like Example 1, after evaporating water from suspension, calcination of 700 °C x 5 hours is presented, The following presentation (mass ratio): The cerium zirconium composite metal oxide of this invention of  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Pr}_6\text{O}_{11}=58/32/3/7$  was obtained. Subsequently, like Example 1, Pt of 1 mass % was supported to this multiple oxide using the dinitrodiammine platinum complex, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention was acquired.

[0027]The solution in which the ion exchange water of 1500 g of comparative examples was made to dissolve a 73.165 g cerium nitrate, a 41.16-g oxyzirconium nitrate, and 6.48 g of nitric acid yttrium was created. Subsequently, the ammonia solution with a concentration of 1 mol/l. was dropped at this solution, pH was adjusted to about 9, and the sediment was produced according to coprecipitation.

[0028]Subsequently, after evaporating water like Example 1 from the solution containing this sediment, Calcination of 700 °C x 5 hours was presented, and the cerium zirconium composite metal oxide of the following comparative example of presentation (mass ratio): $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3=58/38/4$  was obtained. Subsequently, like Example 1, Pt of 1 mass % was supported to this multiple oxide using the dinitrodiammine platinum complex, and the catalyst for exhaust gas purification of the comparative example was acquired.

[0029]The solution in which the ion exchange water of 2500 g of comparative examples was made to dissolve a 73.17 g cerium nitrate, a 34.66 g oxyzirconium nitrate, a 3.99 g lanthanum nitrate, and 8.94-g nitric acid PURASEOJIUMU was prepared. Subsequently, a

sediment is produced from this solution according to coprecipitation like the comparative example 1, After evaporating water, calcination of 700 °C x 5 hours was presented, and the cerium zirconium composite metal oxide of the following comparative example of presentation (mass ratio):  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Pr}_6\text{O}_{11}=58/32/3/7$  was obtained.

Subsequently, like Example 1, Pt of 1 mass % was supported to this multiple oxide using the dinitrodiammine platinum complex, and the catalyst for exhaust gas purification of the comparative example was acquired.

[0030]The ion exchange water of 3500 g of comparative examples was made to distribute 29 g of cerium oxide powder, it ranked second, the solution made to dissolve a 41.16-g oxyzirconium nitrate and 6.48 g of nitric acid yttrium in 200 g of ion exchange water was added and stirred, and the slurry was prepared. Subsequently, the ammonia solution was dropped at this slurry like the comparative example 1, pH was adjusted to about 9, and the sediment containing a zirconium and yttrium was produced.

[0031]Subsequently, after evaporating water, calcination of 700 °C x 5 hours was presented, and the cerium zirconium composite metal oxide of the following comparative example of presentation (mass ratio):  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3=58/38/4$  was obtained. Subsequently, like the comparative example 1, Pt of 1 mass % was supported to this multiple oxide using the dinitrodiammine platinum complex, and the catalyst for exhaust gas purification of the comparative example was acquired.

[0032]- About each cerium zirconium composite metal oxide of the measurement-examples 1-4 and the comparative examples 1-3 of an isoelectric point, the isoelectric point was measured according to the stopwatch method which is one of the electric \*\*\*\*\* fine mirror methods of a statement to JIS R1638. This result is summarized in Table 1 and shown. The relation of pH and F-potential which were measured in order to ask drawing 2 for an isoelectric point in the above-mentioned measuring method about the cerium zirconium composite metal oxide of Example 1 and the comparative example 1, and  $\text{CeO}_2$  powder and  $\text{ZrO}_2$  powder is shown.

[0033]It turns out that there is a difference clear to the isoelectric point of the cerium zirconium composite metal oxide of an example and a comparative example from these results, an example shows the isoelectric point near  $\text{ZrO}_2$  powder, and the isoelectric point near  $\text{CeO}_2$  powder is shown according to a comparative example. However, in Examples 1-3, the comparative examples 1 and 3 and Example 4, and the comparative example 2. Since the presentation of a cerium zirconium composite metal oxide is equivalent, these differences, It is judged as the thing originating in a  $\text{CeO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ 's existence gestalt, and in an example, since  $\text{ZrO}_2$  exists in the surroundings of it by using  $\text{CeO}_2$  as a core as shown in drawing 1, it is thought that the isoelectric point near  $\text{ZrO}_2$  powder is shown.

[0034]- Each catalyst for exhaust gas purification of the catalyst performance evaluation-



examples 1-4 and the comparative examples 1-3 was compressed and cracked, and catalyst performance was evaluated about 2.0g each made into a pellet about 2 mm in diameter. In order to grasp the durable improvement effect, catalyst performance was evaluated after presenting durable processing of 1000 \*\*x 3 hours with each catalyst for exhaust gas purification.

[0035]The evaluation condition measured the purifying rate of each ingredient of  $C_3H_6$

(HC), NO, and CO, the rich gas/lean gas of the presentation shown in Table 1 considering it as the conditions which change for every minute, and carrying out temperature up of the degree of catalyst floor temperature to 400 \*\* the speed for 10 \*\*/so that the difference in OSC ability may appear in a result. Catalyst performance made the index temperature by which these ingredients are purified 50%. This result is summarized in Table 2 and shown.

[0036]

[Effect of the Invention]The endurance under an elevated temperature is improved and the cerium zirconium multiple oxide which has the stable OSC ability can be provided.

[0037]

[Table 1]

〈表 1〉 評価用のガス組成

	N <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	NO (ppm)	CO (%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (ppmC)	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
リッチガス	バランス	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	バランス	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

[0038]

[Table 2]

〈表2〉触媒性能と等電点の測定結果

	組 成	質 量 比	HC	NO	CO	等電点
実施例 1	Ce-Zr-Y-O	58/38/4	234	266	180	4.2
実施例 2	Ce-Zr-Y-O	58/38/4	253	286	221	3.9
実施例 3	Ce-Zr-Y-O	58/38/4	263	301	216	4.1
実施例 4	Ce-Zr-La-Pr-O	58/32/3/7	245	270	201	4.0
比較例 1	Ce-Zr-Y-O	58/38/4	280	308	242	2.5
比較例 2	Ce-Zr-La-Pr-O	58/32/3/7	269	303	253	2.2
比較例 3	Ce-Zr-Y-O	58/38/4	302	366	299	3.3

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a model figure of the cerium zirconium composite metal oxide of this invention.

[Drawing 2]It is a graph which shows the relation between pH in measurement of an isoelectric point, and F-potential.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

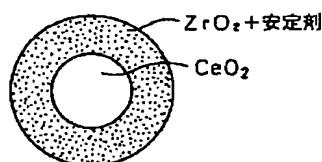
## DRAWINGS

---

### [Drawing 1]

図 1

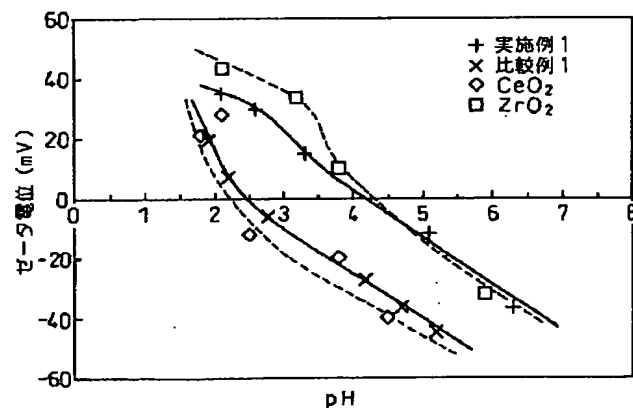
本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物のモデル図



### [Drawing 2]

図 2

pHとゼータ電位の関係



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-277060

(P2003-277060A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003. 10. 2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 G 25/00		C 0 1 G 25/00	4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		B 0 1 J 23/56	3 0 1 A 4 G 0 4 8
B 0 1 J 23/56	Z A B		Z A B 4 G 0 6 9
23/63		B 0 1 D 53/36	1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-81583(P2002-81583)

(22) 出願日 平成14年3月22日 (2002. 3. 22)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 久野 央志

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物

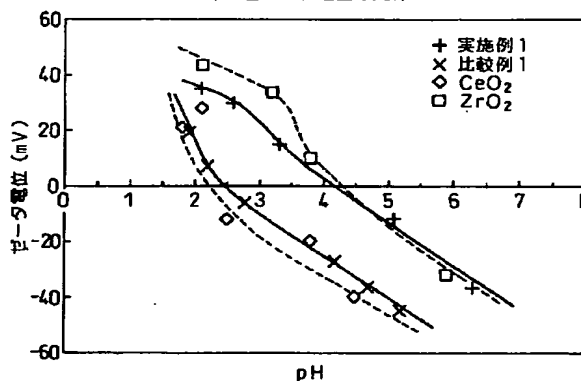
(57) 【要約】

【課題】 高温下での耐久性が改良され、安定したOSC能を有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物を提供する。

【解決手段】 セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも85%であり、Ce/Zrのモル比が1/9~9/1であり、かつ前記複合金属酸化物の等電点が3.5を上回ることを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物である。好ましくは、前記Ce/Zrのモル比が3/7~7/3であり、前記等電点が3.8~5.0であり、希土類金属(Ceを除く)を、前記複合金属材料中の全金属モル数を基準に、15モル%未満で含む。また、本発明は、CeO<sub>2</sub>を核とし、その核の周りにZrO<sub>2</sub>が存在することを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物である。

図2

pHとゼータ電位の関係



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも85%であり、Ce/Zrのモル比が1/9~9/1であり、かつ前記複合金属酸化物の等電点が3.5を上回ることを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項2】 前記Ce/Zrのモル比が3/7~7/3であり、前記等電点が3.8~5.0である請求項1に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項3】 希土類金属(Ceを除く)を、前記複合金属材料中の全金属モル数を基準に、15モル%未満で含む請求項1又は2に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項4】 セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも85%であり、CeO<sub>2</sub>を核とし、その核の周りにZrO<sub>2</sub>が存在することを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項5】 前記CeO<sub>2</sub>の核が5~20nmの直径を有する請求項4に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか1項に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物に貴金属が担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 セリアゾル、及びジルコニウム化合物溶液又はジルコニアゾルを混合して懸濁液を調製した後、乾燥・焼成することを特徴とする請求項1又は4に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物の合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物に関し、とりわけ、内燃機関の排気ガス浄化用触媒に助触媒として使用されるのに適するセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気ガスには、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)等が含まれるが、これらの有害物質は、COとHCを酸化すると同時に、NO<sub>x</sub>をO<sub>2</sub>に還元する三元触媒等によって浄化することができる。かかる三元触媒は、一般に、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)等の貴金属の触媒成分をγ-アルミナ等の酸化物の担体に担持して構成される。

【0003】こうした三元触媒においてCOとHCの酸化、及びNO<sub>x</sub>の還元が効率的に進行するためには、内燃機関の空燃比が適切に制御されて、排気ガス組成が特定の狭い範囲にあることが必要である。しかし、実際には、制御系の時間遅れ等によって排気ガス組成がある程

度変動し、特定の狭い範囲から外れることが起こり得る。

【0004】ここで、セリウム-ジルコニウム複合酸化物は、含まれるCe原子が3価と4価の価数変化を生じることができる。そして、O<sub>2</sub>を比較的多く含む酸化性雰囲気では、Ce原子が3価から4価に価数変化を生じて酸素を吸収し、COとHCを比較的多く含む還元性雰囲気では、Ce原子が4価から3価に価数変化を生じて酸素を放出するといった、酸素吸蔵能(OSC)を発揮することができる。したがって、セリウム-ジルコニウム複合酸化物を排気ガス浄化用触媒に含めると、触媒成分の近傍における排気ガス組成の変動が緩和され、上記の排気ガス浄化をより効率的に進行させることができる。

【0005】これに加えて、セリウム-ジルコニウム複合酸化物の酸素吸収に伴って、かなりの発熱が生じるため、この発熱をエンジン始動時の触媒の暖機に利用し、触媒活性の開始時期を早めることができる。このため、セリウム-ジルコニウム複合酸化物は、排気ガス浄化用触媒の助触媒として使用されている。かかるセリウム-ジルコニウム複合酸化物の先行技術としては、特開平10-194742号公報、特開平6-279027号公報等がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、こうしたセリウム-ジルコニウム複合酸化物は、一般に、約1000℃以上の高温に長期間曝されると、OSC能の低下を来し、耐久性が十分ではないという問題がある。したがって、本発明は、高温下での耐久性が改良され、安定したOSC能を有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属材料中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも85%であり、Ce/Zrのモル比が1/9~9/1であり、かつ前記複合金属酸化物の等電点が3.5を上回ることを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物によって達成される。

【0008】即ち、本発明は、特定の組成を有するセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、とりわけ、3.5を上回る等電点を有することを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物である。

【0009】この「等電点」は、スラリー中の粒子の電気泳動に基づいて測定される特性値であって、本発明で規定する方法において、CeO<sub>2</sub>の等電点は2.4であり、ZrO<sub>2</sub>の等電点は4.0である。即ち、本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物は、CeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>の双方を含みながら、ZrO<sub>2</sub>に近い等電点を有することを特徴とする。

【0010】かかる等電点として、本発明のセリウム-

10

20

30

40

50

ジルコニウム複合金属酸化物は、 $\text{CeO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ の組成が同等の従来技術のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物よりも顕著に高い値を有する。また、かかるセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物にPtを担持してなる排気ガス浄化用触媒の耐久性能は、従来技術のそれよりも顕著に改良される。

【0011】これらのことから、本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物は、それを構成する粒子が、外側が主として $\text{ZrO}_2$ 、内側が主として $\text{CeO}_2$ からなる図1のような状態を呈し、こうした状態は、 $\text{ZrO}_2$ に特に希土類金属から選択された少量の元素が共存するときに安定化されるものと考えられる。即ち、本発明は、別な局面において、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも85%であり、 $\text{CeO}_2$ を核とし、その核の周りに $\text{ZrO}_2$ が存在することを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物である。

【0012】 $\text{ZrO}_2$ と $\text{CeO}_2$ がこのような存在形態を呈することにより、耐熱性の高い $\text{ZrO}_2$ がセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物の粒子の形態を保持し、それによって、内側の $\text{CeO}_2$ 、及び／又は内側と外側の境界領域の $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ が経時的に安定してOSC能を発揮することができるものと推定される。なお、図1は、あくまでモデル的な説明図であって、本発明を限定するものではない。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも85%であり、Ce/Zrのモル比が1/9~9/1であり、かつ前記複合金属酸化物の等電点が3.5を上回ることを特徴とし、より好ましくは、前記Ce/Zrのモル比が3/7~7/3であり、前記等電点が3.8~5.0である。本発明において、「等電点」とは、JIS規格R1638に記載の電気泳動顕微鏡法の1つであるストップウォッチ法によって測定される値と定義する。

【0014】また、「セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物」とは、少なくともCeとZrを含み、さらに別な「金属」を含むことができる酸化物である。このさらに別な「金属」は、s-ブロック金属、d-ブロック金属、p-ブロック金属、f-ブロック金属から広範囲に選択することができ、具体的には、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、ランタン(La)、イットリウム(Y)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユウロビウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、チタン(Ti)、錫(Sn)、ジ

ルコニウム(Zr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、ニオブ(Nb)、銅(Cu)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)及びタンタル(Ta)等であることができる。

【0015】好ましくは、上記のさらに別な「金属」は、La、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd等の希土類金属の少なくとも1種であり、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、15モル%未満の量で含まれる。「金属」がこれらの希土類金属の場合、核の周りの $\text{ZrO}_2$ が特に安定化されるものと考えられる。

【0016】かかるセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物は、好ましくは、セリウム源としてセリアゾルを用いて製造され、セリアゾル、及びジルコニウム化合物溶液又はジルコニアゾル、及び好ましくはさらに別な「金属」の金属化合物溶液又はゾルを所定の割合で混合して懸濁液を調製した後、乾燥・焼成することによって得ることができる。

【0017】ここで、「セリアゾル」、「ジルコニアゾル」等の「ゾル」とは、液体の特には水に分散した酸化物又は水和物のコロイドであって、焼成してセリア、ジルコニア等の金属酸化物を生成する物質を意味し、具体的には、セリウム又はジルコニウム等のアルコキシド、アセチルアセトナト、酢酸塩、硝酸塩等を溶液中で加水分解等して得られた物質が例示される。また、「ジルコニウム化合物溶液」には、オキシ硝酸ジルコニウム $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、塩化ジルコニウム $\text{ZrCl}_4$ 等の水溶液が例示される。

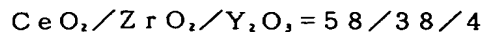
【0018】焼成は、例えば、600~900℃の大気雰囲気中で数時間加熱する条件が適切である。このようにして得られたセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を必要により粉碎工程に供した後、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属が担持されて、排気ガス浄化用触媒が調製されることができる。かかる排気ガス浄化用触媒は、約1000℃の温度に曝されてもOSC能が有意に劣化せずに、安定した高い排気ガス浄化性能を発揮することができる。以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

【0019】

【実施例】実施例1

193.33gのセリアゾル( $\text{CeO}_2$ として15質量%、多木化学製、ニードラルU-15)に、100gのイオン交換水に41.16gのオキシ硝酸ジルコニウムと6.48gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液を添加して攪拌し、均一な懸濁液を作成した。

この懸濁液を120℃×24時間の加熱に供して水を蒸発させた後、700℃×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比)：



の本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。

【0020】次いで、この複合酸化物の50gを300gのイオン交換水に分散させてスラリーを作成し、このスラリーにジニトロジアンミン白金錯体の水溶液(Pt濃度4.4質量%)を11.36g加えて2時間攪拌した。次いで、このスラリーを120℃×24時間の加熱に供して水を蒸発させた後、500℃×2時間の焼成に供し、本発明のセリウム-ジルコニウム含有複合酸化物に1質量%のPtを担持した本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0021】実施例2

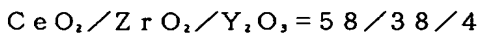
193.33gの上記のセリアゾルに、50gのイオン交換水に6.48gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液と、ジルコニアゾル(ZrO<sub>2</sub>として20質量%、第一希元素化学工業製、ジルコニアHA)を95g添加して攪拌し、均一な懸濁液を作成した。

【0022】次いで、実施例1と同様にして、この懸濁液から水を蒸発させた後、700℃×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比): CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 58/38/4の本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0023】実施例3

193.33gの上記のセリアゾルに、50gのイオン交換水に6.48gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液と、ジルコニアゾル(ZrO<sub>2</sub>として12.5質量%、第一希元素化学工業、ジルコニアAC7)を154.5g添加して攪拌し、均一な懸濁液を作成した。

【0024】次いで、実施例1と同様にして、この懸濁液から水を蒸発させた後、700℃×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):



の本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0025】実施例4

193.33gの上記のセリアゾルに、300gのイオン交換水に34.66gのオキシ硝酸ジルコニウム、3.99gの硝酸ランタン、及び8.94gの硝酸ブラセオジウムを溶解させた溶液を添加して攪拌し、均一な懸濁液を作成した。

【0026】次いで、実施例1と同様にして、懸濁液から水を蒸発させた後、700℃×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):

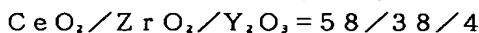


の本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0027】比較例1

500gのイオン交換水に73.165gの硝酸セリウム、41.16gのオキシ硝酸ジルコニウム、及び6.48gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液を作成した。次いで、この溶液に濃度1モル/リットルのアンモニア水を滴下して、pHを約9に調節し、共沈により沈殿物を生じさせた。

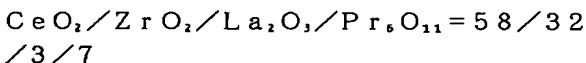
【0028】次いで、実施例1と同様にして、この沈殿物を含む溶液から水を蒸発させた後、700℃×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):



の比較例のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0029】比較例2

500gのイオン交換水に73.17gの硝酸セリウム、34.66gのオキシ硝酸ジルコニウム、3.99gの硝酸ランタン、及び8.94gの硝酸ブラセオジウムを溶解させた溶液を調製した。次いで、比較例1と同様にして、この溶液から共沈により沈殿物を生じさせ、水を蒸発させた後、700℃×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):

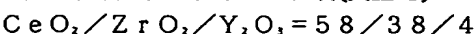


の比較例のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0030】比較例3

500gのイオン交換水に29gの酸化セリウム粉末を分散させ、次いで、200gのイオン交換水に41.16gのオキシ硝酸ジルコニウムと6.48gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液を添加して攪拌し、スラリーを調製した。次いで、このスラリーに、比較例1と同様にしてアンモニア水を滴下して、pHを約9に調節し、ジルコニウムとイットリウムを含む沈殿物を生じさせた。

【0031】次いで、水を蒸発させた後、700℃×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):



の比較例のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、比較例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。



## 【0032】－等電点の測定－

実施例1～4と比較例1～3の各セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物について、JIS規格R1638に記載の電気泳動顕微鏡法の1つであるストップウォッチ法に準じて、等電点を測定した。この結果を表1にまとめて示す。また、図2に、実施例1と比較例1のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物、及びCeO<sub>2</sub>粉末とZrO<sub>2</sub>粉末について、上記の測定方法において等電点を求めるために測定されたpHとゼータ電位の関係を示す。

【0033】これらの結果から、実施例と比較例のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物の等電点に明らかな相違があり、実施例では、ZrO<sub>2</sub>粉末に近い等電点を示し、比較例では、CeO<sub>2</sub>粉末に近い等電点を示すことが分かる。しかるに、実施例1～3と比較例1及び3、実施例4と比較例2では、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物の組成は同等であるため、これらの相違は、CeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>の存在形態に由来するものと判断され、実施例では、図1に示すように、CeO<sub>2</sub>を核としてその周りにZrO<sub>2</sub>が存在するために、ZrO<sub>2</sub>粉末に近い等電点を示すものと考えられる。

\*20

〈表1〉評価用のガス組成

	H <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	NO (ppm)	CO (%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppmC)	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
リッチガス	バランス	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	バランス	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

【0038】

## \*【0034】－触媒性能評価－

実施例1～4と比較例1～3の各排気ガス浄化用触媒を圧縮・解砕して、直径約2mmのペレットにした各2.0gについて、触媒性能を評価した。耐久性の改良効果を把握するため、各排気ガス浄化用触媒を1000℃×3時間の耐久処理に供した後、触媒性能を評価した。

【0035】評価条件は、OSC能の差異が結果に現れるように、表1に示す組成のリッチガス/リーンガスが1分毎に切り替わる条件とし、触媒床温度を10℃/分の速度で400℃まで昇温させながらC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(HC)、NO、COの各成分の浄化率を測定した。触媒性能は、これらの成分が50%浄化される温度を指標とした。この結果を表2にまとめて示す。

## 【0036】

【発明の効果】高温下での耐久性が改良され、安定したOSC能を有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物を提供することができる。

## 【0037】

## 【表1】

【表2】

〔表2〕触媒性能と等電点の測定結果

	組 成	質 量 比	HC	NO	CO	等電点
実施例1	Ce-Zr-Y-O	58/38/4	234	266	180	4.2
実施例2	Ce-Zr-Y-O	58/38/4	253	286	221	3.9
実施例3	Ce-Zr-Y-O	58/38/4	263	301	216	4.1
実施例4	Ce-Zr-La-Pr-O	58/32/3/7	245	270	201	4.0
比較例1	Ce-Zr-Y-O	58/38/4	280	308	242	2.5
比較例2	Ce-Zr-La-Pr-O	58/32/3/7	289	303	253	2.2
比較例3	Ce-Zr-Y-O	58/38/4	302	366	299	3.3

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物のモデル図である。

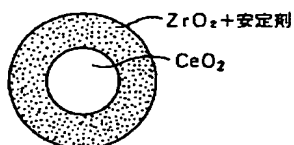
10\* 【図2】等電点の測定におけるpHとゼータ電位の関係を示すグラフである。

\*

【図1】

図1

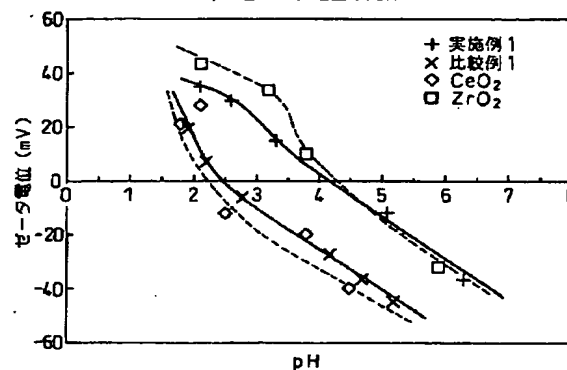
本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物のモデル図



【図2】

図2

pHとゼータ電位の関係



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA08X  
 BA18X BA19X BA30X BA31Y  
 BA33Y BA42X EA04  
 4G048 AA03 AB02 AB06 AC08 AD04  
 AE05  
 4G069 AA03 AA08 BA05A BA05B  
 BB06A BC38A BC40A BC40B  
 BC42A BC42B BC43A BC43B  
 BC44A BC44B CA03 CA09  
 EC27 FA01 FB06 FB30 FB57  
 FC08